

A3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-089802

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.

B01J 23/66

B01J 23/76

C01B 3/32

(21)Application number : 06-231256

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA
YKK KK

(22)Date of filing : 27.09.1994

(72)Inventor : FUKUI HIDEO
MASUMOTO TAKESHI
INOUE AKIHISA

(54) CATALYST FOR REFORMING METHANOL AND ITS PREPARATION AND METHOD FOR REFORMING METHANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly active catalyst related to a reforming catalyst for producing hydrogen from methanol and to provide a highly efficient method for reforming methanol.

CONSTITUTION: A catalyst for reforming methanol consists of an alloy of general formula TM (wherein T is at least one of rare earth elements [La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu], Mg, Ca and Mn and M is at least one of IB group and VIII group elements) or TQM (wherein Q is Y, Zn, Zr or Hf) and the surface is prepd. by dispersing metal fine particles consisting of the element M on an oxide consisting of the element T or a composite or a mixture of the element T and the element Q. In addition, the above described catalyst is prepd. by preparing an alloy contg. an amorphous phase and/or a finely crystalline phase from a melt of TM or TQM and heating it at 50-700° C under an oxidative atmosphere or the same atmosphere as that for reformation of methanol.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-89802

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/66				
23/76	M			
C 0 1 B 3/32	A			

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-231256

(22) 出願日 平成6年(1994)9月27日

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川内住宅11-806

(71) 出願人 000006828

ワイケイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 福井 英夫

宮城県仙台市若林区若林3-15-15

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノール改質用触媒およびその製造方法並びにメタノールの改質法

(57) 【要約】

【目的】 メタノールから水素を製造する改質触媒に関し、高活性の触媒を提供し、又、高能率のメタノールの改質法を提供する。

【構成】 一般式：TM (ただし、T：希土類元素 [La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu] 又はMg, Ca, Mnの少なくとも一種、M：IB族、VIII族の少なくとも一種) 又はTQM (ただし、Q：Y, Zr, Hf) の合金からなり、その表面がT元素又はT元素とQ元素の複合あるいは混合物からなる酸化物上にM元素からなる金属微細粒子が分散してなるもの、並びにTM又はTQM溶湯より非晶質相および／又は微細結晶質相を含む合金をつくり、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50～700℃に加熱して上述の触媒を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：TM（ただし、Tは希土類元素〔La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu〕またはMg, Ca, Mnから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族〔Cu, Ag, Au〕およびVIII族〔Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt〕から選ばれる少なくとも一種の元素）で示される合金からなり、その表面がT元素からなる酸化物上にM元素からなる金属微細粒子が分散してなることを特徴とするメタノール改質用触媒。

【請求項2】 原子パーセントで、T元素は5～95%、M元素は95～5%である請求項1記載のメタノール改質用触媒。

【請求項3】 一般式：TMで示される請求項1記載の合金のT元素の一部をQ元素で置換した一般式：TQM（ただし、QはY, Zn, Zr, Hfから選ばれる少なくとも一種の元素）で示される合金からなり、その表面がT元素とQ元素の複合酸化物又はT元素とQ元素の混合酸化物上にM元素からなる金属微細粒子が分散してなることを特徴とするメタノール改質用触媒。

【請求項4】 原子パーセントでT元素は5～95%、M元素は5～95%の中のT元素の1%を超え95%未満の量をQ元素で置換してなる請求項3記載のメタノール改質用触媒。

【請求項5】 M元素からなる金属微細粒子の大きさがサブナノメートルから数十ナノメートルである請求項1又は3記載のメタノール改質用触媒。

【請求項6】 一般式：TM（ただし、Tは希土類元素〔La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu〕またはMg, Ca, Mnから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族〔Cu, Ag, Au〕およびVIII族〔Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt〕から選ばれる少なくとも一種の元素）の熔融組成より非晶質相および／又は微細結晶質相を含む合金を作製し、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50～700℃に加熱し、合金表面のT元素からなる酸化物上にM元素からなる金属微細粒子を析出分散せしめることを特徴とするメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項7】 原子パーセントでT元素は5～95%、M元素は95～5%である合金を用いる請求項6記載のメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項8】 一般式：TMで示される請求項6記載の合金のT元素の一部をQ元素で置換した一般式：TQM（ただし、QはY, Zn, Zr, Hfから選ばれる少なくとも一種の元素）の熔融組成より非晶質相および／又は微細結晶質相を含む合金を作製し、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50～700℃に

加熱し、合金表面のT元素とQ元素とからなる複合酸化物又はT元素とQ元素の混合酸化物上にM元素からなる金属微細粒子を析出分散せしめることを特徴とするメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項9】 原子パーセントでT元素は5～95%、M元素は5～95%の中のT元素の1%を超え95%未満の量をQ元素で置換してなる合金を用いる請求項8記載のメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項10】 M元素からなる金属の微細粒子の大きさがサブナノメートルから数十ナノメートルである請求項6又は8記載のメタノール改質用触媒の製造方法。

【請求項11】 一般式：TM（ただし、Tは希土類元素〔La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu〕またはMg, Ca, Mnから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族〔Cu, Ag, Au〕およびVII族〔Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt〕から選ばれる少なくとも一種の元素）の急冷凝固合金にメタノール又はメタノールと水蒸気を導入するとともに、100～700℃に加熱することを特徴とするメタノールの改質法。

【請求項12】 原子パーセントでT元素は5～95%、M元素は95～5%である合金を用いる請求項11記載のメタノールの改質法。

【請求項13】 急冷凝固合金の表面がT元素からなる酸化物上にM元素からなる金属微細粒子が分散してなるものである請求項11記載のメタノールの改質法。

【請求項14】 一般式：TMで示される請求項11記載の合金のT元素の一部をQ元素で置換した一般式：TQM（ただし、QはY, Zn, Zr, Hfから選ばれる少なくとも一種の元素）で急冷凝固合金にメタノール又はメタノールと水蒸気を導入すると共に、100～700℃に加熱することを特徴とするメタノールの改質法。

【請求項15】 原子パーセントでT元素5～95%、M元素5～95%の中のT元素の1%を超え95%未満の量をQ元素で置換してなる合金を用いる請求項14記載のメタノールの改質法。

【請求項16】 急冷凝固合金の表面がT元素とQ元素とからなる複合酸化物又はT元素とQ元素の混合酸化物上にM元素からなる金属微細粒子を析出分散してなるものである請求項14記載のメタノールの改質法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタノールから水素を製造するメタノールの改質触媒およびその製造方法並びにメタノールの改質法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造用の雰囲気ガスとして、また、今後普及が予想される燃料電池の燃料などとして、高純度水素ガスの需要が高まっている。そのため、種々

の水素製造技術が開発されてきているが、このような用途に対応した中小規模で水素を得る方法としてはメタノールの改質による方法が注目を集めている。というのは、メタノールは、近年、石油、石炭、天然ガスなど多くの資源から大量生産される技術が確立されてきており、安価に入手できる上、取扱いの面からみても水素ガスに比べ危険が少ないため、運搬や備蓄が容易になり、簡易に水素を作り出すシステムが実現できるからである。そして、メタノールの改質に用いられる触媒としては、特開昭49-47281号公報、特公昭54-11274号公報、特開昭57-56302号公報、特開昭58-17836号公報、特開昭59-131501号公報、特開昭60-96504号公報、特開昭60-77103号公報、特開昭60-77104号公報などが知られている。又、メタノールを水素に転化する触媒として他に特開昭58-166937号公報も知られている。なお、非晶質合金を触媒とするメタノールの製造法が特開昭60-87233号公報に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記公知のCu系メタノール改質触媒はいずれも水素製造のプラント等で実用化されている。しかし、エネルギー・環境問題解決に向け、今後益々水素の需要が高まり、発電、コージェネ等、様々な用途に水素を用いようとした場合、現状のCu系触媒の性能では不十分であり、より低温での高活性、高温下での高選択性、耐久性が望まれている。また触媒製造の面においても、従来法は出発原料として金属塩や金属酸化物を使用しており、触媒として機能させるためには、水素を含んだ気流中で加熱し、金属酸化物や金属水酸化物の一部を還元させる処理が必要不可欠なため、プロセスが煩雑な上、大きな活性を得にくいといった欠点があった。また、特開昭58-166937号公報に記載のものも同様に金属塩を原料として用いる化学的な方法で調製するため、プロセスが長く、複雑である問題点を有する。そこで、本発明は比較的低温下で活性が高く、しかも高温下でも高活性に加え、高い選択性を有し、さらには簡易な非水系プロセスで製造できるメタノール改質用触媒およびその製造方法、および比較的低温で効率よく分解でき、プロセスが簡略化できるメタノールの改質法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、一般式：TM（ただし、Tは希土類元素〔La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu〕およびMg, Ca, Mnから選ばれる少なくとも一種の元素、Mは周期律表IB族〔Cu, Ag, Au〕およびVIII族〔Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt〕から選ばれる少なくとも一種の元素）で示される合金からなり、その表面がT元素からなる酸化物上にM元素からなる金属

微細粒子が分散してなることを特徴とするメタノール改質用触媒である。上記一般式において、原子パーセントでT元素は5～95%、M元素は95～5%である。又、島状に分散したM元素からなる金属微細粒子の大きさはサブナノメートルから数十ナノメートル、より具体的には30nm以下の粒子が触媒として特に有効に働く。一般式で示されるT元素とM元素とを組合せることにより、その溶融合金の急冷凝固体が非晶質あるいは非晶質と微細結晶質相との混相からなる合金（非晶質相を含む合金）又は微細結晶質相からなる合金を得て、それを所定の熱処理をしてT元素よりなる酸化物上にM元素の金属微細粒子又は表層が金属よりなる金属酸化物超微粒子が分散してなる表面層を得ることができる。T元素よりなる酸化物は、M元素よりなる金属微細粒子と強い相互作用で結びつき、金属微細粒子をそのまま安定に固定し大きな活性を示す。T元素とM元素の組合せから外れると非晶質相を前駆体としても触媒活性は低い。

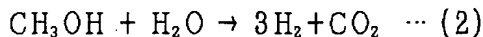
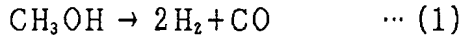
【0005】T元素およびM元素の好ましい範囲は、合金状態図上での共晶点付近が非晶質相や微細な結晶組織を得るのに最も効果的であり、そのため触媒活性も高い。原子パーセントでT元素が5～95%、M元素が95～5%であるが、この範囲とすることにより大きな活性を示す酸化物上に金属微細粒子が分散してなる組織がより顕著に表われる。具体例としてはLaAu合金ではLa_{bal}Au_{10~95}、CeCo合金ではCe_{bal}Co_{5~50}、NdAg合金ではNd_{bal}Ag_{10~95}、GdAu合金ではGd_{bal}Au_{5~90}、MgPd合金ではMg_{bal}Pd_{5~30}、CaCu合金ではCa_{bal}Cu_{10~50}、MnCu合金はMn_{bal}Cu_{40~80}などが挙げられる。もちろん、他の組合せ例でも同程度の範囲となる。又、上記合金組成のT元素の一部をQ元素（ただし、QはY, Zr, Hfから選ばれる少なくとも一種の元素）で置換し、TQMの組成（原子パーセントでT元素は5～95%、M元素は95～5%の中のT元素の量の1%を超え95%未満の量をQ元素で置換した組成）にすることにより、酸化処理を施した際に、その表面がT元素とQ元素の複合酸化物又はT元素とQ元素の混合酸化物上にM元素からなる金属微細粒子がさらに高密度で分散するなど、分散の高密度化に有効に作用する。したがって、このQ元素による置換により、触媒の活性および寿命も向上する。このTQMの好ましい組成範囲は、合金状態図上の共晶点付近で非晶質相や微細な液晶組織を得るのに最も効果的であり、大きな触媒活性が得られる。なお、特に有効な元素としては、T元素はLa, Ce, Pr, Nd, Gd, Dyであり、M元素はCu, Ag, Auであり、Q元素はZr, Hfである。これらの元素の組合せは他に比べて一般に触媒活性が大となる。

【0006】又、それぞれの元素の好ましい組成範囲はT元素：30～70%、M元素：30～70%、Q元素：0～30%である。この範囲内で大きな触媒活性が得ら

れる。金属微粒子の大きさは前述のように、サブナノメートルから数十ナノメートル、より具体的には30nm以下、特に10nm以下で触媒効果が飛躍的に向上する。さらには5nm以下が好ましい。本発明触媒の対象反応は下記に示すメタノールを直接分解して水素を製造する直接分解法(1)とのメタノールと水蒸気から水素を製造する水蒸気改質法(2)の2種類の方法がある。

【0007】

【数1】



【0008】本発明の第二は、又、上記一般式TM又はTQMに示す合金の溶融組成より非晶質相および/又は微細結晶質相を含む合金を作製し、これを酸化雰囲気又はメタノール改質と同等の雰囲気中で50〜700℃に加熱し、合金表面のT元素からなる酸化物上にM元素からなる金属微細粒子を析出分散せしめることを特徴とするメタノール改質用触媒の製造方法である。上記非晶質相および/又は微細結晶質相を含む合金を作製する手段としては溶融金属の液体急冷法により10⁴〜10⁶K/sの冷却速度で急冷凝固させる方法やアトマイズ法、液中紡糸法、MA(メカニカルアロイング)法、スパッタ法、メッキ法等がある。かかる合金は酸化雰囲気又はメタノール改質雰囲気あるいはそれと同等の雰囲気にさらすことにより表面層が酸化され、T元素からなる酸化物上あるいはT元素とQ元素の複合酸化物又はT元素とQ元素の混合酸化物上にサブナノメートルから数十ナノメートルのM元素からなる金属微細粒子が分散した状態になり、高い触媒活性を示す。上記に示す酸化物上に金属微細粒子が分散した触媒を製造する際には、その加熱温度は50〜700℃とすることが必要である。すなわち、この種触媒に関しては低温での活性と、例えば炭酸溶融塩型燃料電池との結合を目的とした高温活性を目指すものがあるので、この双方の要求とその中間をカバーすべく50〜700℃と限定した。

【0009】上記第二の発明は触媒の製造法であるが、これは一般式：TM又はTQMの出発合金をメタノール改質と同等の雰囲気中で処理するものであるから、出発合金をメタノール改質工程中に配して直ちにメタノール改質反応を開始すれば、最初に出発合金が触媒化し、以後触媒としてメタノール改質反応に寄与する。したがって、加熱温度も150〜500℃であることが好ましい。本方法では触媒の活性により120℃程度から反応が起り、300〜500℃の範囲ではメタノールから水素への高い変換率を示す。

【0010】

【実施例】以下本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

実施例1

アーク溶解炉によりGd₇₉Au₂₁の合金を作り、これを先端に小孔を有する石英管に挿入し、加熱溶解後、その石英管を200mmのロールの直上に設置し、回転数4000r.p.m.の高速回転下、石英管内の溶融金属をAr加圧下0.4kg/cm²により石英管の小孔から噴出し、ロールの表面と接触することにより急冷凝固させて幅約1mmの薄体を得た。この際の冷却速度は10⁵K/sである。かかる薄体を用いて固定床流通式の反応装置を用いて触媒反応試験を行った。薄体充填量0.1gとし、メタノールと水蒸気の混合物を窒素ガスをキャリアとして該薄体層を通過させ、薄体を触媒化させるとともに、メタノール改質反応を行わせた。生成ガス成分をガスクロマトグラフにより分析することにより触媒活性を求めた。その性能を表1に示す。

【0011】実施例2

Ce₇₆Co₂₄よりなる合金を実施例1と同様な方法で作製した薄体の触媒としての性能を表1に示す。

実施例3

Nd₈₀Au₂₀よりなる合金を実施例1と同様な方法で作製した薄体の触媒としての性能を表1に示す。

【0012】比較例

金属塩を出発原料として化学的手法で調製したCuO-ZnO触媒の性能を表1に示す。以上示したとおり、本発明実施例1〜10は比較例に比べて、活性、選択性ともに優れており、又、繰返しによる再現性、耐久性等も十分である。上記実施例と比較例を合せて他の例とともに触媒1kg当り、1分間に発生させることができる水素量の標準状態での体積を表2にまとめて示す。又、高温における触媒の選択性を示す例を図1に示す。

【0013】

【表1】

表1 各温度における水素発生量

組 成	200℃	300℃	400℃
実施例1 Gd ₇₉ Au ₂₁	100	300	350
実施例2 Ce ₇₆ Co ₂₄	60	250	300
実施例3 Nd ₈₀ Au ₂₀	70	260	320
比較例 CuO-ZnO	70	260	280
実施例4 La ₇₀ Ag ₃₀	100	270	290
実施例5 La ₇₀ Cu ₃₀	90	270	280
実施例6 Pr ₇₅ Ag ₂₅	80	260	320
実施例7 Pr ₈₅ Cu ₁₅	70	260	300
実施例8 La ₈₀ Ag ₂₀	100	300	350
実施例9 La ₇₀ Cu ₂₅ Zn ₅	100	300	350
実施例10 Dy ₇₁ Ag ₂₉	70	280	310

(l/kg・min)

【0014】

【表2】

表2 各種試料の活性及び選択性 (温度: 400℃)

組 成	水素発生量 (l/kg・min.)	選択率 (%)
Gd ₇₉ Au ₂₁	350	97.4
Ce ₇₀ Co ₂₄	300	88.6
Nd ₈₀ Au ₂₀	320	94.7
Ce ₈₄ Au ₁₆	280	94.2
Pr ₈₂ Au ₁₈	330	95.2
La ₈₅ Au ₁₅	340	99.1
Yb ₈₈ Au ₁₂	300	98.2
Ce ₈₁ Ag ₁₉	340	100
La ₇₀ Ag ₃₀	350	99.8
Ce ₇₀ Ni ₂₂	290	85.3
La ₈₀ Ni ₂₀	290	78.6
Ce ₇₀ La ₂₀ Ag ₁₀	360	97.9
Ce ₈₀ Mg ₆ Ag ₁₅	340	99.3
La ₇₀ Zn ₂₀ Ag ₁₀	380	99.5
Ce ₄₀ Ag ₅₀ Cu ₁₀	300	99.0
CuO-ZnO (比較例)	280	79.1

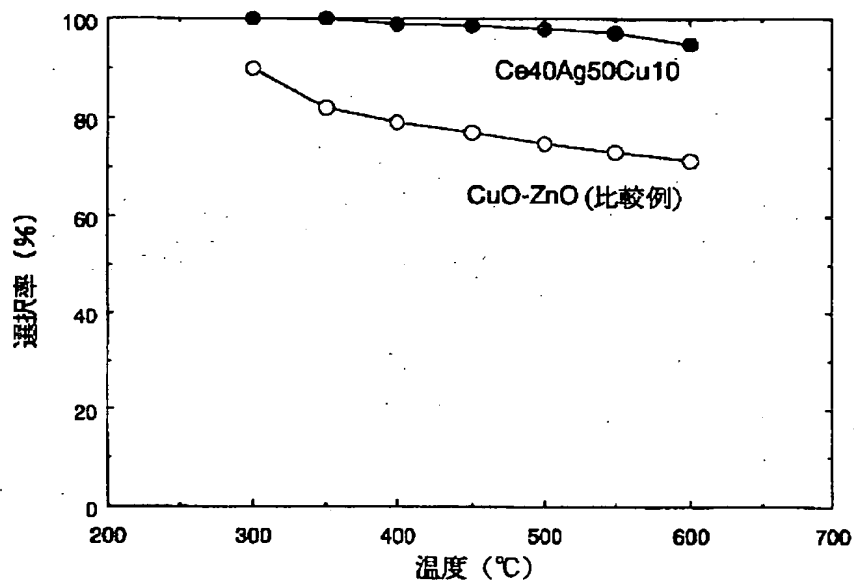
【0015】

【発明の効果】本発明に係るメタノール改質用触媒は、比較的低温で大きな触媒活性を示し、300℃以上で高い水素発生量を示し、特に350℃以上の高温下においても活性、選択性ともに良好な性能を示す。又、その製造法は単純なプロセスで触媒活性を得ることができる。さらに、本発明のメタノール改質法によれば、低温から高温まで効率よくメタノールを改質し水素を得ることができ、又、改質プロセスに先立って触媒活性化を行うことができプロセス自体を簡略化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各温度における触媒の選択性を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉 3-8-22

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地川内住宅11
-806